

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

8

(11)Publication number : 2001-232663

(43)Date of publication of application : 28.08.2001

(51)Int.Cl.

B29C 45/16  
B29C 45/14  
B29C 45/77  
// B29K 69:00  
B29K667:00  
B29L 9:00

(21)Application number : 2000-045924

(71)Applicant : TEIJIN CHEM LTD

(22)Date of filing : 23.02.2000

(72)Inventor : HOTAKA TOSHIMASA

**(54) METHOD FOR MANUFACTURING MOLDED ARTICLE HAVING MULTILAYERED STRUCTURE, AND MOLDED ARTICLE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a molding method for obtaining a molded article having a multilayered structure more excellent in interlaminar adhesion than that obtained by a conventional sheet insert molding method and capable of corresponding even to the point at issue of appearance.

**SOLUTION:** In a molding method for obtaining the molded article having the multilayered structure by a sandwich molding method of a thermoplastic resin, (1) a thermoplastic resin sheet forming a sheet layer is preliminarily mounted on the surface of the cavity of a mold and/or the surface of the core of the mold and (2) a thermoplastic resin forming a skin layer and a thermoplastic resin forming a core layer are charged in the cavity of the mold having the sheet mounted therein under such a condition that the injection speed of the thermoplastic resin forming the core layer becomes 300 mm/sec or more to obtain the molded article having the multilayered structure having the sheet layer, the skin layer and the core layer.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-232663

(P2001-232663A)

(43) 公開日 平成13年8月28日 (2001.8.28)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

B 2 9 C 45/16

B 2 9 C 45/16

4 F 2 0 6

45/14

45/14

45/77

45/77

// B 2 9 K 69:00

B 2 9 K 69:00

667:00

667:00

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2000-45924(P2000-45924)

(22) 出願日

平成12年2月23日 (2000.2.23)

(71) 出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72) 発明者 帆高 寿昌

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝

人化成株式会社内

(74) 代理人 100077263

弁理士 前田 純博

Fターム(参考) 4F206 AA24 AA28 AB11 AB16 AD05

AD08 AD27 AG03 AR082

JA07 JB13 JB22 JB30 JF05

JM04 JN11 JN12

(54) 【発明の名称】 多層構造成形品の製造方法、およびその成形品

(57) 【要約】

【課題】 従来のシートインサート成形法よりも更に層間の密着性に優れた多層構造成形品が得られると共に、かかる外観上の問題点にも対応可能である多層構造成形品を得る成形方法、およびかかる製品を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂のサンドイッチ成形法により多層構造の成形品を得る成形方法であって、(1) 予め金型キャビティ表面および/または金型コア表面にシート層を形成する熱可塑性樹脂シートを装着し、(2) かかるシートの装着された金型キャビティ内にスキン層を形成する熱可塑性樹脂およびコア層を形成する熱可塑性樹脂を、コア層を形成する熱可塑性樹脂を充填する際の射出速度が300mm/sec以上となる条件で充填し、シート層、スキン層およびコア層を有してなる多層構造成形品を得る成形方法。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂のサンドイッチ成形法により多層構造の成形品を得る成形方法であって、(1) 予め金型キャビティ表面および／または金型コア表面にシート層を形成する熱可塑性樹脂シートを装着し、(2) かかるシートの装着された金型キャビティ内にスキン層を形成する熱可塑性樹脂およびコア層を形成する熱可塑性樹脂を、コア層を形成する熱可塑性樹脂を充填する際の射出速度が300mm/sec以上となる条件で充填し、シート層、スキン層およびコア層を有してなる多層構造成形品を得る成形方法。

【請求項2】 多層構造成形品が、スキン層とコア層の合計の平均厚みを1としたとき、スキン層の平均厚みの割合が0.01～0.30である請求項1に記載の多層構造成形品を得る成形方法。

【請求項3】 多層構造成形品におけるコア層を形成する熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート樹脂であり、シート層を形成する樹脂が芳香族ポリエステル樹脂である請求項1または2のいずれか1項に記載の多層構造成形品を得る成形方法。

【請求項4】 多層構造成形品におけるコア層を形成する熱可塑性樹脂が無機充填材を含有するものである請求項1または2のいずれかに記載の多層構造成形品を得る成形方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の成形方法により得られた多層構造成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は層間の密着性に優れた多層構造成形品に関する。詳しくは、シートインサート成形法とサンドイッチ成形法を組み合わせると共に、特定の条件を満足する射出成形を行うことにより、従来のシートインサート成形法よりも更に層間の密着性に優れると共に多層構造成形品の機械的特性も良好であり、また外観上も良好な多層構造成形品を得る方法、およびそれからなる成形品、特に大型製品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、多層構造を有する製品は、主にサンドイッチ成形法、多色成形法、インモールド成形法、インサート成形法等により製造されていた。近年、製品の高機能化や高意匠化、リサイクルや塗装レスによる省資源・環境対策等の製品の高付加価値化を図るため、製品の各層ごとに異なる機能を付与する製品設計が要望されている。特に製品表面に特定機能を持たせ、高付加価値化を図る要求が最も高い。

【0003】かかる要求に対しては、従来熱可塑性樹脂シートの表面に印刷やハードコートを付与し、かかるシートを金型キャビティ表面またはコア表面にインサートし、かかる金型キャビティ内に熱可塑性樹脂を射出成形法で充填することにより、シートと成形品を一体化さ

2

せ、表面部分に付加価値を付与する方法が提案されていた。かかる場合にシート部と熱可塑性樹脂間の密着性を強固なものにするため、シートを形成する熱可塑性樹脂を、成形品本体を形成する金型内に射出充填される熱可塑性樹脂と同種のものとするのが提案されている(特開昭60-92586号公報、特開昭60-195515号公報など)。

【0004】しかしながら、かかる通常のシートインサート成形では十分に対応できない場合もある。例えば、シートに成形品本体とは異種の材料を使用し種々の機能を付与することが要求される場合である。かかる場合には十分密着性が得られない場合もある。また成形品本体を形成する熱可塑性樹脂中に無機充填材が配合されている場合、例えばシートの界面側面に印刷等が施されていると、かかる無機充填材が印刷面に傷をつける場合があり、また印刷がなくともシート界面に傷がつくことで成形品外観が不十分となる場合等がある。すなわち、これらの課題に対応可能な成形法が求められている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、従来のシートインサート成形法よりも更に層間の密着性に優れた多層構造成形品が得られると共に、かかる外観上の問題点にも対応可能である多層構造成形品を得る成形方法、およびかかる製品を提供することにある。本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、シートインサート成形とサンドイッチ成形を組み合わせると共に、特定の射出速度以上の高速でサンドイッチ成形でのコア層を形成する樹脂を充填することにより目的とする良好な製品が得られることを見出し、本発明に到達した。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、熱可塑性樹脂のサンドイッチ成形法により多層構造の成形品を得る成形方法であって、(1) 予め金型キャビティ表面および／または金型コア表面にシート層を形成する熱可塑性樹脂シートを装着し、(2) かかるシートの装着された金型キャビティ内にスキン層を形成する熱可塑性樹脂およびコア層を形成する熱可塑性樹脂を、コア層を形成する熱可塑性樹脂を充填する際の射出速度が300mm/sec以上となる条件で充填し、シート層、スキン層およびコア層を有してなる多層構造成形品を得る成形方法、およびその製品に関するものである。

【0007】本発明はサンドイッチ成形法をその基本的要素とする成形方法である。ここでサンドイッチ成形とは金型内にスキン層を形成する熱可塑性樹脂(以下単に“スキン層の樹脂”と称することがある)とコア層を形成する熱可塑性樹脂(以下単に“コア層の樹脂”と称することがある)を射出してスキン層およびコア層からなる層構造を構成させる成形法をいう。

【0008】かかるスキン層の樹脂とコア層の樹脂との

(3)

3

射出方法としては、逐次射出、同時射出、あるいは逐次射出と同時射出の組み合わせを適宜使用することができる。特にスキン層をやや優先させて同時射出をする方法が好ましい。

【0009】本発明のサンドイッチ成形においては、射出シリンダーをそれぞれの樹脂に対して独立として2本以上の複数シリンダーを使用する方法の他、1本の射出シリンダーによる方法を使用することもできる。

【0010】1本の射出シリンダーによる場合は、可動マンドレルで前室と後室に分けてスキン層の樹脂とコア層の樹脂を分離して蓄積し、射出によりスキン層の樹脂が金型内に充填された後、可動マンドレル先端部の孔よりコア層の樹脂が充填される可動マンドレル法が挙げられる。また補助装置よりスキン層の樹脂を押出し、ホットランナー内の切り替えバルブ等により射出装置内への蓄積を可能とし蓄積した後、コア層の樹脂を射出装置で可塑化、スキン層の樹脂とコア層の樹脂を射出装置内に蓄積した後、ホットランナー内の切り替えバルブ等により金型内への充填を可能とし充填するモノサンドイッチ法を挙げることができ、いずれの方法も本発明において使用することができる。

【0011】また複数シリンダーによる場合、スキン層の樹脂とコア層の樹脂は合流ノズルを用いて層構造とする方法の他、金型内のゲート部等で合流させる方法を使用することもできる。

【0012】合流ノズルを使用する場合、平行型ノズル、V型ノズルのいずれも使用可能であり、またそのノズルの内部構造としては同心円状2重管型を使用することが好ましい。更にノズル内の樹脂層数としては、2チャンネルタイプを基本とするが、更に多層化を可能とする3チャンネルタイプ以上のものも使用可能である。

【0013】金型内のゲート部等で合流させる場合、その構成としては、複数のシリンダーから射出された樹脂が独立したホットランナーマニホールドを通じて、同心円状2重管型のゲートシステムにて多層化する方法の他、コールドランナーを通じてゲート部で多層化する方法も使用することができる。

【0014】ここでホットランナーによるゲートシステムとしては、内部加熱方式、外部加熱方式等のいずれを使用してもよく、更に外部加熱方式の場合、オープンゲート方式、バルブゲート方式等のいずれを使用してもよい。

【0015】本発明において好ましくは、2本のシリンダーを独立に有し同心円状2重管型のノズル構造を有するものである。シリンダーをそれぞれ独立とし、それぞれにおいてシリンダー温度や射出速度等の条件の選択が可能となることで、可塑化温度が大きく異なる樹脂の層構造や複雑な成形品形状の場合にも幅広い条件により対応が可能となる。すなわちそれぞれの装置について目的とする成形品に最適の樹脂温度（シリンダー温度）、射

4

出速度およびそのパターン、射出開始のタイミング、射出容量等を決定する。

【0016】本発明はかかるサンドイッチ成形において、金型キャビティ表面および／または金型コア表面に熱可塑性樹脂シートを装着して成形することを1つの要件とするものである（以下“要件（1）”と称することがある）。かかる要件により、熱可塑性樹脂シート自体の特性を活かして成形品表面に特定の機能を付与することが可能となる他、シート基体に更に他の機能を付与するため、ハードコートや撥水性、撥油性といった各種の機能や、印刷を施すことにより、これらの機能や塗装に匹敵する高度な意匠性を効率的に成形品表面に付与することが可能となる。

【0017】尚、本発明における金型キャビティ表面とは、固定側金型における金型キャビティの表面をさし、金型コア表面とは可動側金型における金型キャビティの表面をさす。また金型キャビティとは金型において成形品本体（ランナー、スプルーを除く）を得るため樹脂を充填する部分をさす。

【0018】かかる熱可塑性樹脂シートに使用される熱可塑性樹脂（以下単に“シート層の樹脂”と称することがある）としては、例えばポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレン-プロピレンコポリマー、ポリスチレン樹脂、ジエン系ゴムにシアン化ビニル化合物および芳香族ビニル化合物をグラフトした熱可塑性グラフト重合体（いわゆるABS樹脂）、エチレン-プロピレンコポリマーにシアン化ビニル化合物および芳香族ビニル化合物をグラフトした熱可塑性グラフト重合体（いわゆるAES樹脂）、アクリル弾性体にシアン化ビニル化合物および芳香族ビニル化合物をグラフトした熱可塑性グラフト重合体（いわゆるASA樹脂）、シアン化ビニル化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体（いわゆるAS樹脂）、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリアミド樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、全芳香族ポリエステル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリーレンスルフィド樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリイソブチレン、スチレン系、オレフィン系、ウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系等の各種熱可塑性エラストマー類、ポリイソブチレン、環状ポリオレフィン樹脂、またはこれらポリマーの共重合体、混合物、変性物等があげられる。またこれら熱可塑性樹脂を2種以上組合わせて使用することも可能であり、またこれらの熱可塑性樹脂の中に各種の添加剤を含有するものであってもよい。更に異種または同種の熱可塑性樹脂またはそれらの組成物が積層された熱可塑性樹脂シートであってもよい。

【0019】本発明で使用する熱可塑性樹脂シートは、一般的な溶融押出法、インフレーション法、連続キャスト法、セルキャスト法、溶液キャスト法、粉末成形

50

(4)

5

法などの方法も使用可能である。またこれらの方法においては、原料樹脂の製造工程において熔融エステル交換反応等の熔融された状態から直接熔融押出する方法や、または重合後の溶液状態から直接上記溶液キャストを行うことにより、熱履歴が少ないシートを得ることも可能である。

【0020】かかるシートの厚みとしては10~2000  $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは100~1000  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは200~700  $\mu\text{m}$ である。10~2000  $\mu\text{m}$ の範囲では、シート自体の十分な強度と、成形品全体の機械的強度を効果的に両立することが可能となる。すなわち、薄すぎる場合はシート全体の強度が不足し、樹脂の流動によりシート自体の変形などが生じ、厚すぎる場合にはかかるシート層がコア層の有する強度などを阻害する場合がある。

【0021】本発明では、かかる熱可塑性樹脂シートは、金型キャビティ表面または金型コア表面のいずれか一方に装着することも、その両方の表面側に装着することも可能である。特に両方の表面にシートを装着することは、両表面側における成形時の熱履歴を同等にすることができ、成形品の反りなどに対して有利となるため好ましい方法である。

【0022】尚、かかる熱履歴に対するシートの効果を予測するため、サンドイッチ成形により充填される熱可塑性樹脂や、主金型および成形時の熱可塑性樹脂シートの温度、比熱、熱伝導率、密度、結晶化潜熱等から計算することにより、かかる熱履歴について解析し、成形品形状に対する影響を確認することも可能である。特にかかるスキン層の熱可塑性樹脂の、熱可塑性樹脂シートと接する面の温度を指標として、かかる温度がスキン層の熱可塑性樹脂のガラス転移温度（複数ある場合は最も高い温度）より高い温度を少なくとも0.1秒維持可能な設計が好ましく、更に好ましくは1秒以上、また上限としては60秒以内の範囲で維持可能なシートの厚みや成形条件、装置環境を設計することが好ましい。例えば、ADINAおよびADINA-T（マサチューセッツ工科大学で開発されたソフトウェアの名称）等を用いて、非線形有限要素法による非定常熱伝導解析により計算できる。

【0023】また、製品の形状によって局部的に熱可塑性樹脂シートの延伸倍率が大きくなる場合には、熱可塑性樹脂シートをストレート成形法、ドレープ成形法、ブラグアシスト成形法、エアブロー成形法等により加熱真空成形する方法、加熱プレス成形する方法、加熱圧空成形する方法など従来公知の方法により予め形状を付与したものを使用することも可能である。また、熱可塑性樹脂シートに予め形状を付与する予備成形工程は工程の効率化の面から射出成形用金型内で行ってもよい。

【0024】更に本発明で使用する熱可塑性樹脂シートとしては、予めハードコートや印刷などの処理を行った

6

ものを利用することができる。

【0025】本発明において熱可塑性樹脂シート上にハードコート膜として架橋皮膜を形成する化合物には公知のハードコート剤を使用することができる。ハードコート剤としては表面硬度の高い樹脂、例えばアクリル系、メラミン系、ウレタン系、エポキシ系、これらの他、シリコン系ハードコート剤としてオルガノシロキサン樹脂中のシロキサン結合によってガラスと同等のハードコート性を持たすことができるもの等公知のものが使用できる。

【0026】また、硬化方法も上記ハードコート剤の種類に合わせて、紫外線硬化、熱硬化、電子線硬化、赤外線照射、熱風乾燥等公知の方法をそれぞれ単独で使用してもよい併用することもできる。かかる場合に、特に上記で示した局部的に熱可塑性樹脂シートの延伸倍率が高くなる場合には、ハードコート剤を完全に硬化させない程度に硬化させた後、付形をせずに、または付形をして成形を行い多層構造成形品とした後、ハードコート剤を完全に硬化させるとの方法もとることができる。またハードコート剤中に一部架橋構造を有するゲル状またはゾル状として塗付し、その後付形をせずに、または付形をして成形を行い多層構造成形品とした後、ハードコート剤を完全に硬化させるとの方法もとることができる。

【0027】また樹脂材料がポリカーボネート、耐熱アクリル系樹脂の場合は、ハードコート剤と該樹脂の間に双方に付着性良好なプライマー層を設けることが特に好ましく、特に限定されるものではないが例えば、紫外線吸収剤を含むアクリル系樹脂等を使用することができる。

【0028】ハードコート膜形成性原料の塗布方法としては、バーコート法、スプレーコート法、ロールコート法等公知の方法が使用できる。このようにして得られた積層用シートの厚みは成形品にした時の外観、耐衝撃性、耐擦傷性や耐候性等の性能により決定される。またその厚みは1~50  $\mu\text{m}$ が好ましく、更に2~30  $\mu\text{m}$ である。ハードコート膜の厚みが1~50  $\mu\text{m}$ の範囲では、十分な耐擦傷性とシートの可とう性を両立して、折り曲げ等に耐性を有するシートとし種々の成形品形状に対して対応が可能となる。

【0029】また塗布に際しては、ハードコート膜形成性原料に希釈剤として有機溶剤を添加することもできる。使用できる有機溶剤としては、酢酸ブチル、酢酸エチル、トルエン、イソプロパノール等が挙げられる。その使用量は、プライマー層について固形分濃度が1~50重量%の範囲となることが好ましく、またハードコート膜形成原料においては固形分濃度が1~70重量%、より好ましくは3~30重量%であることが好ましい。ハードコート膜形成性原料には必要に応じてレベリング剤、帯電防止剤、離型剤、艶消し剤、無機フィラー等添加することができる。

7

【0030】更に本発明においては、熱可塑性樹脂シート上の一部に印刷により文字や模様を形成して使用することも可能である。

【0031】印刷方法としては、グラビア印刷、平板印刷、フレキソ印刷、ドライオフセット印刷、パット印刷、スクリーン印刷などの従来公知の印刷方法を製品形状や印刷用途に応じて使用することができる。

【0032】印刷で使用する印刷インキの構成としては、主成分として樹脂系と油系などを使用することが可能であり、樹脂系としては、ロジン、ギルソナイト、セラック、コパールなどの天然樹脂やフェノール系およびその誘導体、アミノ系樹脂、ブチル化尿素、メラミン樹脂、ポリエステル系アルキッド樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、飽和ポリエステル樹脂、非晶性ポリアリレート樹脂、非晶性ポリオレフィン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ブチラール樹脂、メチルセルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ウレタン樹脂などの合成樹脂が使用することができる。特にスキン層との界面側表面に印刷をする場合には、耐熱性の高いインキ成分が必要であり、かかる場合の樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、非晶性ポリアリレート樹脂などが好ましく挙げられる。また印刷インキに顔料や染料などにより所望の色に調整することができる。

【0033】一方、その他の表面処理としては、フッ素系や撥水・撥油性コートや、光触媒等による浸水性コートをすることも可能である。

【0034】金型キャビティ表面および／または金型コア表面に熱可塑性樹脂シートを装着する方法としては以下のものが挙げられる。例えば、熱可塑性樹脂シートに静電気を付与して金型のキャビティ表面および／またはコア表面に装着する方法、熱可塑性樹脂シートを金型内に設けられた吸引溝から真空等により吸引することにより金型のキャビティ表面および／またはコア表面に装着する方法、熱可塑性樹脂シートのゲート部やタブなどに予め穴あけ加工を施しておき金型キャビティ表面やコア表面に設けたピンなどを用いて装着する方法、および熱可塑性樹脂シートのタブなどに鉄片等を貼り付けるとともに金型キャビティ表面やコア表面に予め磁石を埋め込んで装着する方法等である。その他従来公知の方法を利用することができる。

【0035】かかる熱可塑性樹脂シートとしては、表面硬度に優れたアクリル樹脂、および耐薬品性、ガスバリアー性、および高外観のシート成形性に優れた芳香族ポリエステル樹脂、全芳香族ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、およびポリアリーレンスルフィド樹脂などからなるものを好ましく挙げることができ、中でも芳香族ポリエステル樹脂からなるものを好ましく挙げることができる。

(5)

8

【0036】本発明は、上記要件(1)で熱可塑性樹脂シートが装着された金型キャビティ内に、スキン層の樹脂およびコア層の樹脂を、コア層の樹脂を充填する際の射出速度が300mm/sec以上となる条件で充填することを第2の要件とするものである(以下“要件(2)”と称することがある)。

サンドイッチ成形法を利用してかかる条件での充填を行い、シート層、スキン層およびコア層を有してなる多層構造成品品を得る。

【0037】かかる要件(2)を満足する充填を行うことで、コア層を形成する樹脂の熔融粘度を低下させると共に、スキン層の樹脂を流れ方向に強く引き伸ばしなから充填することが可能となり、結果としてブレイク現象を起こすことなく、スキン層の厚みの薄いサンドイッチ成形が可能となる。これにより要求される表面の特性に対応したシート層と、成形品全体の強度などを考慮したコア層との選択を、かかるコア層とシート層との密着性などを考慮することなく自由に行うことが可能となる。これは接着層たるスキン層を薄くすることが可能であるため、かかるスキン層が成形品全体の強度などに与える影響をより小さくなるからである。

【0038】かかる要件(2)においては、コア層の樹脂を300mm/sec以上の射出速度を有することを条件とし、好ましくは350mm/sec以上、特に好ましくは400mm/sec以上である。速度の上限としては800mm/sec程度を目安とする。300～800mm/secの範囲では、本発明の目的を達成すると共に、高速化により成形品に発生するヤケも少ない良好な多層構造成品品を得ることが可能となる。尚、ここでいう射出速度とは、金型キャビティ内への充填開始から終了までの平均速度をいい、必ずしも一定速度である必要はなく、多段階の射出速度による成形も可能である。

【0039】300mm/sec以上の射出速度を達成するためには、アキュムレーターの容量を増大したり、モーターの馬力を増大したりする方法により射出馬力を増加させることが基本となるが、極めて高速および短時間におけるスクリュ速度および位置の制御や応答を達成するため射出シリンダの構造や油圧制御システム、モーター制御システム等を適正化することも必要となる。かかる方式としては現在公知の各種方法を取ることができる。

【0040】また動力源としては油圧ポンプによる方式であっても電動モーター(リニア型モーターを含む)による方式であってもよいが、大型の成形品に対しては油圧ポンプによる方式がより好ましい。更に射出装置は、一般的な可塑化スクリュの前進によるインライン方式であっても、可塑化スクリュと充填用のプランジャーが別となったいわゆるプリプラ方式のいずれも使用可能である。

【0041】一方、金型の面においても、金型内のガス



(6)

9

抜きが円滑に進むよう十分なガス抜きの溝を形成したものや、また多孔質の焼結金属や、ベント孔を通して真空ポンプ等による減圧を行うものが好ましく使用できる。

【0042】尚、本発明においてスキン層の樹脂の射出速度については、サンドイッチ成形品の形成を可能とする各種の条件を取ることが可能である。例えば合流ノズルを使用する場合のように熔融状態で樹脂が合流する場合には、スキン層の樹脂をコア層の樹脂にやや先行してまたはほぼ同時に射出し、コア層の樹脂を本発明の規定する射出速度で射出する間、スキン層の樹脂を連続的に充填し、コア層の樹脂とスキン層の樹脂の充填をほぼ同時に終了するか、またはスキン層の樹脂の充填がやや遅れて終了する条件での成形が好ましい。かかる充填が可能となるようにスキン層の樹脂の射出速度等を決定すればよい。

【0043】一方、合流ノズルやホットランナー内で合流する場合と異なり、スキン層の樹脂とコア層の樹脂との合流が、樹脂の固化を生ずる部分で行われる場合、例えば金型キャビティ内で層状の合流が生ずる逐次射出成形法の場合や、コールドランナーを通じてゲート部で多層化する方法の場合には、スキン層の樹脂の充填においても300mm/sec以上の射出速度で充填することが好ましい。より好ましくは、350mm/sec以上である。かかる条件とすることで、スキン層である第1樹脂は固化がより抑制され、コア層の樹脂の流動により引きづりこまれ易くなり、これにより薄肉のスキン層を安定して形成することが可能となる。本発明においてより好ましいのは同時射出の方法である。

【0044】この結果、本発明においては従来のサンドイッチ成形法では十分に得られなかったスキン層の厚みの薄い層構造を有する成形品の製造を可能とすることができ、この結果多層構造成形品全体の機械的特性に大きな影響を与えることなく、シートインサート成形を行った場合にはあってもかかるシートとの密着性の改良をすることが可能となる。

【0045】したがって本発明によれば、多層構造成形品におけるスキン層とコア層の合計の平均厚みを1としたとき、スキン層の平均厚みの割合が0.01~0.30であるものが提供され、およびその成形方法を提供するものである。尚、各種熱可塑性樹脂において安定した下限としてはスキン層の平均厚みの割合が0.05、より安定した下限としては0.10の値が挙げられ、ゲート部から流動末端部までの距離が200mm以上となるような大型の多層構造成形品においてもかかる薄肉のスキン層を形成することが可能である。ここで平均厚みとは、その流動路における断面積を流動長（ゲート部から流動末端部までの距離）で除したもので表わされる。

【0046】本発明の製品を得る成形方法としては、本発明の成形方法と射出圧縮成形、インモールド成形、ガスアシスト成形等を組み合わせて使用することも可能で

10

ある。

【0047】本発明でスキン層の樹脂およびコア層の樹脂として使用する熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリルスチレン樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、SMA樹脂、ポリアルキルメタクリレート樹脂などに代表される汎用プラスチック、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、ポリアリレート樹脂（非晶性ポリアリレート、液晶性ポリアリレート）等に代表されるエンジニアリングプラスチック、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンサルファイドなどのいわゆるスーパーエンジニアリングプラスチックと呼ばれるものも用いることができる。更にスチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーなどの熱可塑性エラストマーも用いることができる。これらの熱可塑性樹脂はいずれもスキン層、コア層として使用することが可能である。これらの熱可塑性樹脂を混合して用いることは、組成物の使用目的に応じて適宜選択することができる。中でもポリカーボネート樹脂は、耐熱性、機械的強度、透明性のいずれにも優れるため好ましく使用することができる。

【0048】本発明は、特にシート層の樹脂とスキン層の樹脂との親和性を高めることで、従来のシートインサート成形では密着性の良好でなかった組み合わせについても、良好な多層構造成形品を得ることを可能となる。ここで親和性を高める方法としてはスキン層の樹脂として（1）シート層の樹脂と同種の熱可塑性樹脂を使用する、（2）シート層の樹脂と親和性の高い熱可塑性樹脂を使用する、（3）シート層の樹脂とコア層の樹脂からなる樹脂組成物を使用する、（4）シート層（またはコア層）に親和性の高い熱可塑性樹脂とコア層（またはシート層）と同種の熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物を使用する、および（5）シート層（またはコア層）に親和性の高い熱可塑性樹脂とコア層（またはシート層）と親和性の高い熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物を使用するなどから選択することが可能である。かかる親和性の良否に関しては例えば溶解度パラメータなどを目安とすることができるが、本発明では特に親和性の悪い組み合わせを対象とするものであるから、樹脂組成物を使用する場合がより好ましく、かかる場合には樹脂の粘度比、樹脂間の反応、また相溶化剤の添加などの工夫により相溶性を高めたものであることが望ましい。

【0049】本発明においてはコア層としては、機械的強度、耐熱性等にも優れるポリカーボネート樹脂を特に

(7)

11

好ましく挙げることができ、一方表面を形成するシート層については耐薬品性や表面硬度などに優れる樹脂が好ましく使用できる。なかでも芳香族ポリエステル樹脂を好ましいシート層の樹脂の1つとしてあげることができる。したがって本発明によれば、多層構造成形品におけるコア層を形成する熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート樹脂であり、シート層を形成する樹脂が芳香族ポリエステル樹脂である多層構造成形品およびかかる成形方法が提供される。

【0050】ここでスキン層として好ましくは、芳香族ポリエステル樹脂、脂肪族ポリエステル樹脂および熱可塑性ポリエステルエラストマーから選択される少なくとも1種の樹脂またはその樹脂組成物、ポリカーボネート樹脂および/またはアクリル系樹脂と芳香族ポリエステル樹脂、脂肪族ポリエステル樹脂および熱可塑性ポリエステルエラストマーから選択される少なくとも1種の樹脂とからなる樹脂組成物などを挙げることができる。

【0051】本発明におけるポリカーボネート樹脂とは、通常二価フェノールとカーボネート前駆体とを界面重縮合法、溶融エステル交換法で反応させて得られたものの他、カーボネートプレポリマーを固相エステル交換法により重合させたもの、または環状カーボネート化合物の開環重合法により重合させて得られるものである。

【0052】ここで使用される二価フェノールの代表的な例としては、ハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス{(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル)フェニル}メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}プロパン、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル)フェニル}プロパン、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモ)フェニル}プロパン、2, 2-ビス{(3-イソプロピル-4-ヒドロキシ)フェニル}プロパン、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-フェニル)フェニル}プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチルブタン、2, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス

12

{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}フルオレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-*o*-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-*m*-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-*p*-ジイソプロピルベンゼン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルおよび4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエステル等が挙げられ、これらは単独または2種以上を混合して使用できる。

【0053】なかでもビスフェノールA、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンおよび $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-*m*-ジイソプロピルベンゼンからなる群より選ばれた少なくとも1種のビスフェノールより得られる単独重合体または共重合体が好ましく、特に、ビスフェノールAの単独重合体および1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンとビスフェノールA、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}プロパンまたは $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-*m*-ジイソプロピルベンゼンとの共重合体が好ましく使用される。

【0054】カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カーボネートエステルまたはハロホルメート等が使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは二価フェノールのジハロホルメート等が挙げられる。

【0055】上記二価フェノールとカーボネート前駆体を界面重縮合法または溶融エステル交換法によって反応させてポリカーボネート樹脂を製造するに当っては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノールの酸化防止剤等を使用してもよい。またポリカーボネート樹脂は三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂であっても、芳香族または脂肪族の二官能性カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネート樹脂であってもよく、また、得られたポリカーボネート樹脂の2種以上を混合した混合物であってもよい。

【0056】三官能以上の多官能性芳香族化合物としては、フロログルシン、フロログルシド、または4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)



(8)

13

ル) ヘプテン-2, 2, 4, 6-トリメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、4-{4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン}- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルフェノール等のトリスフェノール、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)ケトン、1, 4-ビス(4, 4-ジヒドロキシトリフェニルメチル)ベンゼン、またはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸およびこれらの酸クロライド等が挙げられ、中でも1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンが好ましく、特に1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンが好ましい。

【0057】かかる分岐ポリカーボネート樹脂を生ずる多官能性化合物を含む場合、かかる割合は、芳香族ポリカーボネート全量中、0.001~1モル%、好ましくは0.005~0.5モル%、特に好ましくは0.01~0.3モル%である。また特に熔融エステル交換法の場合、副反応として分岐構造が生ずる場合があるが、かかる分岐構造量についても、芳香族ポリカーボネート全量中、0.001~1モル%、好ましくは0.005~0.5モル%、特に好ましくは0.01~0.3モル%であるものが好ましい。尚、かかる割合については<sup>1</sup>H-NMR測定により算出することが可能である。

【0058】界面重縮合法による反応は、通常二価フェノールとホスゲンとの反応であり、酸結合剤および有機溶媒の存在下に反応させる。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また、反応促進のために例えばトリエチルアミン、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムブロマイド等の第三級アミン、第四級アンモニウム化合物、第四級ホスホニウム化合物等の触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0~40℃、反応時間は10分~5時間程度、反応中のpHは9以上に保つのが好ましい。

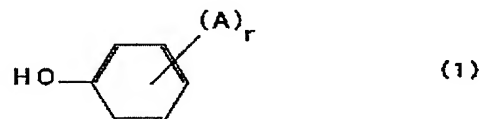
【0059】また、かかる重合反応において、通常末端停止剤が使用される。かかる末端停止剤として単官能フェノール類を使用することができる。単官能フェノール類は末端停止剤として分子量調節のために一般的に使用され、また得られたポリカーボネート樹脂は、末端が単官能フェノール類に基づく基によって封鎖されているの

14

で、そうでないものと比べて熱安定性に優れている。かかる単官能フェノール類としては、一般にはフェノールまたは低級アルキル置換フェノールであって、下記一般式(1)で表される単官能フェノール類を示すことができる。

【0060】

【化1】



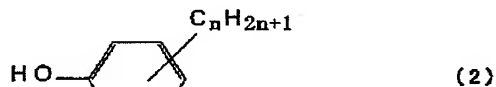
【0061】(式中、Aは水素原子または炭素数1~9の直鎖または分岐のアルキル基あるいはフェニル基置換アルキル基であり、rは1~5、好ましくは1~3の整数である。)

上記単官能フェノール類の具体例としては、例えばフェノール、*p*-tert-ブチルフェノール、*p*-クミルフェノールおよびイソオクチルフェノールが挙げられる。

【0062】また、他の単官能フェノール類としては、長鎖のアルキル基あるいは脂肪族ポリエステル基を置換基として有するフェノール類または安息香酸クロライド類、もしくは長鎖のアルキルカルボン酸クロライド類も示すことができる。これらのなかでは、下記一般式(2)および(3)で表される長鎖のアルキル基を置換基として有するフェノール類が好ましく使用される。

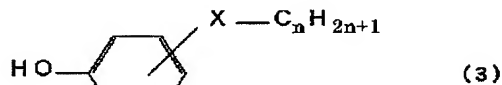
【0063】

【化2】



【0064】

【化3】



【0065】(式中、Xは-R-O-、-R-CO-O-または-R-O-CO-である、ここでRは単結合または炭素数1~10、好ましくは1~5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、nは10~50の整数を示す。)

【0066】かかる一般式(2)の置換フェノール類としてはnが10~30、特に10~26のものが好ましく、その具体例としては例えばデシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノールおよびトリアコンチルフェノール等を挙げることができる。

【0067】また、一般式(3)の置換フェノール類と

(9)

15

してはXが $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ であり、Rが単結合である化合物が適当であり、nが10～30、特に10～26のものが好適であって、その具体例としては例えばヒドロキシ安息香酸デシル、ヒドロキシ安息香酸ドデシル、ヒドロキシ安息香酸テトラデシル、ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシル、ヒドロキシ安息香酸エイコシル、ヒドロキシ安息香酸ドコシルおよびヒドロキシ安息香酸トリアコンチルが挙げられる。

【0068】末端停止剤は、得られたポリカーボネート樹脂の全末端に対して少くとも5モル%、好ましくは少くとも10モル%末端に導入されることが望ましい。より好ましくは全末端に対して末端停止剤が80モル%以上導入されること、すなわち二価フェノールに由来する末端の水酸基(OH基)が20モル%以下であることがより好ましく、特に好ましくは全末端に対して末端停止剤が90モル%以上導入されること、すなわちOH基が10モル%以下の場合である。また、末端停止剤は単独でまたは2種以上混合して使用してもよい。

【0069】溶融エステル交換法による反応は、通常二価フェノールとカーボネートエステルとのエステル交換反応であり、不活性ガスの存在下に二価フェノールとカーボネートエステルとを加熱しながら混合して、生成するアルコールまたはフェノールを留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノールの沸点等により異なるが、通常120～350℃の範囲である。反応後期には系を1.33×10<sup>3</sup>～13.3Pa程度に減圧して生成するアルコールまたはフェノールの留出を容易にさせる。反応時間は通常1～4時間程度である。

【0070】カーボネートエステルとしては、置換されていてもよい炭素数6～10のアリール基、アラルキル基あるいは炭素数1～4のアルキル基などのエステルが挙げられる。具体的にはジフェニルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネートなどが挙げられ、なかでもジフェニルカーボネートが好ましい。

【0071】また、重合速度を速めるために重合触媒を用いることができ、かかる重合触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、二価フェノールのナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属化合物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の含窒素塩基性化合物、アルカリ金属やアルカリ土類金属のアルコキシド類、アルカリ金属やアルカリ土類金属の有機酸塩類、亜鉛化合物類、ホウ素化合物類、アルミニウム化合物類、珪素化合物類、ゲルマニウム化合物類、有機スズ

16

化合物類、鉛化合物類、オスミウム化合物類、アンチモン化合物類、マンガン化合物類、チタン化合物類、ジルコニウム化合物類などの通常エステル化反応、エステル交換反応に使用される触媒を用いることができる。触媒は単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの重合触媒の使用量は、原料の二価フェノール1モルに対し、好ましくは1×10<sup>-8</sup>～1×10<sup>-3</sup>当量、より好ましくは1×10<sup>-7</sup>～5×10<sup>-4</sup>当量の範囲で選ばれる。

【0072】また、かかる重合反応において、フェノール性の末端基を減少するために、重縮反応の後期あるいは終了後に、例えばビス(クロロフェニル)カーボネート、ビス(プロモフェニル)カーボネート、ビス(ニトロフェニル)カーボネート、ビス(フェニルフェニル)カーボネート、クロロフェニルフェニルカーボネート、プロモフェニルフェニルカーボネート、ニトロフェニルフェニルカーボネート、フェニルフェニルカーボネート、メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートおよびエトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネート等の化合物を加えることが好ましい。なかでも2-クロロフェニルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートおよび2-エトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートが好ましく、特に2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートが好ましく使用される。

【0073】更に溶融エステル交換法においては、失活剤を用いて重合後残存する触媒の活性を中和しておくことが望ましい。かかる失活剤としては、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸オクチル、p-トルエンスルホン酸フェニルなどのスルホン酸エステル；さらに、トリフルオロメタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、スルホン化ポリスチレン、アクリル酸メチル-スルホン化スチレン共重合体、ドデシルベンゼンスルホン酸-2-フェニル-2-プロピル、ドデシルベンゼンスルホン酸-2-フェニル-2-ブチル、オクチルスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、デシルスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラエチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラヘキシルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラオクチルホスホニウム塩、デシルアンモニウムブチルサルフェート、デシルアンモニウムデシルサルフェート、ドデシルアンモニウムメチルサルフェート、ドデシルアンモニウムエチルサルフェート、ドデ

(10)

17

シルメチルアンモニウムメチルサルフェート、ドデシルジメチルアンモニウムテトラデシルサルフェート、テトラデシルジメチルアンモニウムメチルサルフェート、テトラメチルアンモニウムヘキシルサルフェート、デシルトリメチルアンモニウムヘキサデシルサルフェート、テトラブチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェート、テトラエチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェート、テトラメチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェートなどの化合物を挙げることができるが、これらに限定されず、またこれらの化合物は2種以上併用することもできる。

【0074】中でもホスホニウム塩もしくはアンモニウム塩型のものが好ましい。かかる触媒の量としては、残存する触媒1モルに対して0.5～50モルの割合で用いるのが好ましく、また重合後のポリカーボネート樹脂に対し、0.01～500ppmの割合、より好ましくは0.01～300ppm、特に好ましくは0.01～100ppmの割合で使用する。

【0075】ポリカーボネート樹脂の分子量は特定されないが、分子量が10,000未満であると高温特性等が低下し、40,000を超えると成形加工性が低下するようになるので、粘度平均分子量で表して10,000～40,000のものが好ましく、14,000～30,000のものが特に好ましい。また、ポリカーボネート樹脂の2種以上を混合しても差し支えない。本発明でいう粘度平均分子量は塩化メチレン100mlにポリカーボネート樹脂0.7gを20℃で溶解した溶液から求めた比粘度( $\eta_{sp}$ )を次式に挿入して求める。

$\eta_{sp}/c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c$  (但し  $[\eta]$  は極限粘度)

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

$$c = 0.7$$

【0076】本発明の芳香族ポリエステル樹脂とは、芳香族ジカルボン酸またはその反応性誘導体と、ジオール、またはそのエステル誘導体とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体である。

【0077】ここでいう芳香族ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルイソプロピリデンジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸、2,5-アントラセンジカルボン酸、2,6-アントラセンジカルボン酸、4,4'-p-ターフェニレンジカルボン酸、2,5-ピリジンジカルボン酸等の芳香族系ジカルボン酸が好適に用いられ、特にテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましく使用できる。

18

【0078】芳香族ジカルボン酸は二種以上を混合して使用してもよい。なお少量であれば、該ジカルボン酸と共にアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸等を一種以上混合使用することも可能である。

【0079】また本発明の芳香族ポリエステルの成分であるジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、2-メチルー1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオール等、2,2-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等の芳香環を含有するジオール等およびそれらの混合物等が挙げられる。更に少量であれば、分子量400～6000の長鎖ジオール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ-1,3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等を1種以上共重合してもよい。

【0080】また本発明の芳香族ポリエステルは少量の分岐剤を導入することにより分岐させることができる。分岐剤の種類に制限はないがトリメチン酸、トリメリチン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0081】具体的な芳香族ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンナフタレート(PBN)、ポリエチレン-1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレート、等の他、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート、等のような共重合ポリエステルが挙げられる。これらのうち、機械的性質等のバランスがとれたポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートおよびこれらの混合物が好ましく、更に好ましくはポリブチレンテレフタレート：ポリエチレンテレフタレートが重量比で9：1～1：9の割合で混合したもの、特に好ましくは8：2～2：8の割合で混合したものである。

【0082】また得られた芳香族ポリエステル樹脂の末端基構造は特に限定されるものではなく、末端基における水酸基とカルボキシル基の割合がほぼ同量の場合以外に、一方の割合が多い場合であってもよい。またかかる末端基に対して反応性を有する化合物を反応させる等により、それらの末端基が封止されているものであってもよい。

50

(11)

19

【0083】かかる芳香族ポリエステル樹脂の製造方法については、常法に従い、チタン、ゲルマニウム、アンチモン等を含有する重縮合触媒の存在下に、加熱しながらジカルボン酸成分と前記ジオール成分とを重合させ、副生する水または低級アルコールを系外に排出することにより行われる。例えば、ゲルマニウム系重合触媒としては、ゲルマニウムの酸化物、水酸化物、ハロゲン化合物、アルコラート、フェノラート等が例示でき、更に具体的には、酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、テトラメトキシゲルマニウム等が例示できる。

【0084】また本発明では、従来公知の重縮合の前段階であるエステル交換反応において使用される、マンガン、亜鉛、カルシウム、マグネシウム等の化合物を併せて使用でき、およびエステル交換反応終了後にリン酸または亜リン酸の化合物等により、かかる触媒を失活させて重縮合することも可能である。

【0085】また芳香族ポリエステル樹脂の分子量については特に制限されないが、 $\alpha$ -クロロフェノールを溶媒としてで25℃で測定した固有粘度が0.4~1.2、好ましくは0.65~1.15である。

【0086】本発明の熱可塑性樹脂（シート層、スキン層およびコア層のいずれの層も含む）には離型剤を配合することができる。離型剤としては飽和脂肪酸エステルが一般的であり、例えばステアリン酸モノグリセライド等のモノグリセライド類、デカグリセリンデカステアレート、テトラグリセリンペンタステアレート等のポリグリセリン脂肪酸エステル類、ステアリン酸ステアレート等の低級脂肪酸エステル類、セバシン酸ベヘネート等の高級脂肪酸エステル類、ペンタエリスリトールテトラステアレート等のエリスリトールエステル類が使用される。離型剤は熱可塑性樹脂100重量部当たり0.01~1重量部用いられる。

【0087】また、本発明の熱可塑性樹脂（シート層、スキン層およびコア層のいずれの層も含む）には必要に応じてリン系熱安定剤を加えることができる。リン系熱安定剤としては、ホスファイト化合物およびホスフェート化合物が好ましく使用される。ホスファイト化合物としては、例えばトリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、2,2-メチレンビス（4,6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト

20

ト、ビス（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト等のホスファイト化合物が挙げられる。これらのうち、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイトが好ましい。

【0088】一方、熱安定剤として使用されるホスフェート化合物としては、例えばトリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロルフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェート等が挙げられ、なかでもトリフェニルホスフェート、トリメチルホスフェートが好ましい。

【0089】更にその他のリン系熱安定剤としては、テトラキス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4,3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）-3,3'-ビフェニレンジホスホナイト、ビス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4-ビフェニレンジホスホナイト等のホスホナイト化合物も好ましく使用することができる。

【0090】前記リン系熱安定剤は、単独で使用してもよく、また2種以上を組合せて使用してもよい。リン系熱安定剤は、本発明の熱可塑性樹脂100重量部に対し、0.0001~1.0重量部、好ましくは0.001~0.5重量部、より好ましくは0.005~0.1重量部の範囲で使用するのが適当である。

【0091】本発明の熱可塑性樹脂（シート層、スキン層およびコア層のいずれの層も含む）には、酸化防止の目的で通常知られた酸化防止剤を添加することができる。その例としてはフェノール系酸化防止剤を示すことができ、具体的には例えばトリエチレングリコールビス（3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、1,6-ヘキサレンジオールビス（3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、ペンタエリスリトール-テトラキス（3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、オクタデシル-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、N,N-ヘキサメチレンビス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマイ

(12)

21

ド)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートジエチルエステル、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、3, 9-ビス{1, 1-ジメチル-2-[β-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン等が挙げられる。これら酸化防止剤の好ましい添加量の範囲は、熱可塑性樹脂100重量部に対し、0.0001~5重量部、好ましくは0.001~0.5重量部である。

【0092】耐候性の向上および有害な紫外線をカットする目的で、本発明の熱可塑性樹脂(シート層、スキン層およびコア層のいずれの層も含む)に更に紫外線吸収剤や光安定剤を配合することができる。かかる紫外線吸収剤としては、例えば2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンに代表されるベンゾフェノン系紫外線吸収剤、および例えば2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾールおよび2-(3, 5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールに代表されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が例示される。更にビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート等のヒンダードアミン系の光安定剤も使用することが可能である。これらは単独で用いても、二種以上併用してもよい。これら紫外線吸収剤、光安定剤の好ましい添加量の範囲は、熱可塑性樹脂100重量部に対し、0.0001~10重量部、好ましくは0.001~5重量部である。

【0093】また、本発明の熱可塑性樹脂(シート層、スキン層およびコア層のいずれの層も含む)には紫外線吸収剤などにに基づく黄色味を打ち消すためにブルーイング剤を配合することができる。特にポリカーボネート樹脂に対して有用である。具体的なブルーイング剤としては、例えば一般名Solvent Violet 13

[CA. No (カラーインデックスNo) 60725; 商標名 バイエル社製「マクロレックスバイオレットB」、三菱化学(株)製「ダイアレジンブルーG」、住友化学工業(株)製「スミプラストバイオレットB」]、一般名Solvent Violet 31 [CA. No 68210; 商標名 三菱化学(株)製「ダイアレジンバイオレットD」]、一般名Solvent

22

Violet 33 [CA. No 60725; 商標名 三菱化学(株)製「ダイアレジンブルーJ」]、一般名Solvent Blue 94 [CA. No 61500; 商標名 三菱化学(株)製「ダイアレジンブルーN」]、一般名Solvent Violet 36 [CA. No 68210; 商標名 バイエル社製「マクロレックスバイオレット3R」]、一般名Solvent Blue 97 [商標名 バイエル社製「マクロレックスブルーRR」] および一般名Solvent Blue 45 [CA. No 61110; 商標名 サンド社製「テトラゾールブルーRLS」]、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社のマクロレックスバイオレットやトリアゾールブルーRLS等があげられる。

【0094】本発明の熱可塑性樹脂(シート層、スキン層およびコア層のいずれの層も含む)には、更に慣用の他の添加剤、例えば補強剤(タルク、マイカ、クレイ、ワラストナイト、炭酸カルシウム、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ミルドファイバー、ガラスフレーク、炭素繊維、炭素フレーク、カーボンビーズ、カーボンミルドファイバー、金属フレーク、金属繊維、金属コートガラス繊維、金属コート炭素繊維、金属コートガラスフレーク、シリカ、セラミック粒子、セラミック繊維、アラミド粒子、アラミド繊維、ポリアリレート繊維、グラファイト、導電性カーボンブラック、各種ウイスキーなど)、難燃剤(ハロゲン系、リン酸エステル系、金属塩系、赤リン、シリコン系、フッ素系、金属水和物系など)、耐熱剤、着色剤(カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、染料)、光拡散剤(アクリル架橋粒子、シリコン架橋粒子、極薄ガラスフレーク、炭酸カルシウム粒子など)、蛍光増白剤、蓄光顔料、蛍光染料、帯電防止剤、流動改質剤、結晶核剤、無機および有機の抗菌剤、光触媒系防汚剤(微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛など)、グラフトゴムに代表される衝撃改質剤、赤外線吸収剤、フォトクロミック剤を配合することができる。特に無機充填材を多く含む必要がある場合には、コア層の樹脂に含めることが好ましい。

【0095】本発明においては、上記の補強剤の中でもポリカーボネート樹脂との組み合わせにおいて、ポリカーボネート樹脂との屈折率の差が0.015以下であるガラス系充填材を好ましく挙げるができる。かかるガラス系充填材は慣用のガラスとはガラスの組成が異なり、ガラスの融剤である酸化ホウ素及びフッ素を含まず、酸化チタン及び酸化ジルコニウムを含有してガラスの屈折率を上げ、更には耐蝕性の向上を図ったガラスである。ガラス形状としては繊維、ビーズ、フレーク、ミルドファイバーなどの各種形状のものを使用できるが、特に繊維、フレークのものが好ましい。

【0096】また補強剤はシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤等の各種カップリング剤で表面処理したものが使用でき、特にガラス系充填材におい

(13)

23

ては好ましく使用できる。

【0097】尚、本発明では、従来無機充填剤等の補強剤を含む熱可塑性樹脂のシートインサート成形で生じた、印刷層での欠陥の発生や、界面部分の傷つきによる一様性の欠如といった問題を解決することも可能とするものである。すなわちコア層にかかる無機充填剤等の補強剤を含む熱可塑性樹脂を使用することにより、かかる補強剤が直接シート表面の印刷層やシート自体に傷つきを起こすことを抑制できる。特に透明性が要求される非晶性熱可塑性樹脂とかかる樹脂との屈折率差の小さいガラス系充填剤との組み合わせにおいて効果的であり、より好ましくはポリカーボネート樹脂と、ポリカーボネート樹脂との屈折率差が0.015以内のガラス系充填剤との組み合わせにおいて、本発明の製造方法は有効であるといえ、従来では得られないより外観が良好で、透明性や剛性に優れた成形品を得ることが可能となる。

【0098】すなわち本発明によれば、多層構造成形品におけるコア層を形成する熱可塑性樹脂が無機充填材を含有する、外観の良好な多層構造成形品が提供され、特にコア層がポリカーボネート樹脂およびポリカーボネート樹脂との屈折率差が0.015以内のガラス系充填剤からなる樹脂組成物であって、外観が良好で、透明性や剛性に優れた多層成形品が提供される。

【0099】更に本発明の熱可塑性樹脂（いずれの層も含む）は、製品または部品として形成済みの樹脂、いわゆるリサイクル材を使用することも可能である。特にリサイクル材をコア層として使用することが好ましい。かかるリサイクル材には着色のための塗装、耐摩耗性、帯電防止性、熱線吸収等の各種機能性コーティング、蒸着、スパッタリング、メッキ等による金属膜等の積層膜が形成されている場合も多いが、これらは積層膜をつけたままでの使用も、積層膜を除去しての使用もいずれも可能である。

【0100】例えばポリカーボネート樹脂を基板とする光情報記録媒体をリサイクル材として使用する場合、これらは粉碎処理等をしてそのまま使用すること、およびかかる粉碎処理したものと、他の熱可塑性樹脂材料、および／または他の熱可塑性樹脂材料のリサイクル材と混合することにより使用することができる。

【0101】一方該光情報記録媒体から情報記録層、反射層や保護コート層を樹脂基板から選択的に除去し、樹脂自体を回収して使用することも可能であり、かかる除去方法として以下に示すいくつかの提案された方法を使用することができる。

【0102】(i) 特開平4-305414号公報（欧州特許第476,475号、米国特許第5,151,452号）、特開平5-200379号公報（欧州特許第537,567号、米国特許第5,214,072号）および特開平6-223416号公報（欧州特許第601,719号、米国特許第5,306,349号）：こ

24

れらの方法は被覆された樹脂板を、例えば酸またはアルカリの水溶液で化学的に処理する方法である。

【0103】(ii) 特開平5-345321号公報：この方法は、被覆された樹脂板を長時間熱水中に浸漬する方法である。

【0104】(iii) 特開平5-210873号公報および米国特許第5,203,067号：これらの方法は、被覆された樹脂板の被覆層表面を機械的に刃物や研磨材を用いて切削、研磨して除去する方法である。

【0105】(iv) 特開平10-52823号公報および特開平10-58450号公報：かかる方法は圧延した記録媒体を加熱水と接触させることにより塗膜を剥離、除去することにより、基板樹脂を回収する方法である。かかる方法は特に低コストであり、品質、回収率においても良好な方法である。

【0106】その他、光情報記録媒体の表面をブラスト処理する方法、光情報記録媒体に超音波を照射させる方法（特開平11-34057号）等を挙げることができる。

【0107】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げて本発明を更に説明する。また、評価は下記の方法によった。

(1) 外観

成形品全体の外観を目視観察により評価した。

○： 下記×の輝点および印刷傷が共になく、一様で良好な外観を有する

×： 蛍光灯の光源に透かして角度を変えてみた場合、界面に輝点または印刷面の傷が認められる。

【0108】(2) スキン層厚み、及びコア層厚みの測定

得られた成形品を流れ方向に向かって中心線（図1参照）で切断した。かかる断面部における成形品本体の流動末端部から3cmおよびゲート部から3cmの部分のスキン層、およびコア層の厚みを10倍の拡大写真から測定した。

【0109】(3) 界面の密着性の評価

図1に示す箇所から、界面密着性評価用のサンプル（長さ13cm、幅1cm）を切り出した後、アルミ箔部分（長さ5cm）からシート層の一部を剥離し、かかるシート層部を上部ジグに、サンプル本体を下部ジグに固定し、シート層を垂直方向に20mm/分で剥離した際の定常状態での荷重（N）を測定することによりシート層と成形品本体との密着性について評価した。測定にはオリエンテック（株）製UCT-1Tを使用した。尚、剥離によらずサンプルの破断が生じたものは記録しなかった（表1中“○”で表記）。

【0110】(4) 面衝撃強度

板状成形品のシート層側を上側として、23℃、50%RHの雰囲気下で、先端が半円状で半径1/4インチの打ち抜き用ポンチ、半径1/2インチの円形の受け台を



(14)

25

使用し、打ち抜き速度7m/secの条件で、高速面衝撃試験機(島津製作所(株)製 ハイドロショットHTM-1)を用いて、ほぼ板状成形品の中央部分に対して打ち抜きポンチが衝突するようにし、サンプルを貫通破壊させる為に必要なエネルギー(J)を測定した。

【0111】尚、実施例において用いられた各熱可塑性樹脂シート、および熱可塑性樹脂は次の通りであり、以下ではそれらの記号に従い説明する。

(シート層を形成する熱可塑性樹脂(第1樹脂)シート)

(i) PET-S:  $[\eta] = 0.80$  のポリエチレンテレフタレートを使用し、縦方向に3.6倍、ついで横方向に105℃で3.7倍の延伸を行い、235℃で熱固定して得られた厚み100 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートシート。

【0112】(ii) PC-S: 以下の製造法により得られたポリカーボネート樹脂シート。すなわち、ビスフェノールAとホスゲンから常法によって作られた粘度平均分子量25,000のポリカーボネート樹脂100重量部に、Irgafos 168 (日本チバガイギー

(株)製) 0.02重量部、およびペンタエリスリトールテトラステアレート0.2重量部、および、UV吸収剤としてケミソープ79 (ケミプロ化成(株)製) 1重量部、マクロレックスバイオレットB (バイエル社製) 0.0003重量部を配合し、1330Paの減圧下、280℃でギアポンプを有するTダイ押出成形機により溶融押出して厚み0.5mmのポリカーボネート樹脂シートを得た。その後一方の表面にシリコンハードコート処理を施した後、もう一方の表面に図1に示す模様の印刷をインキ[ナツダ 70-9132:色 136Dスモーク]および溶剤[イソホロン/シクロヘキサン/イソブタノール=40/40/20(wt%)]を混合させて均一にし、シルクスクリーン印刷機で印刷を行い、100℃で60分間乾燥させた。尚、ハードコート処理は以下の参考例に記載のとおり行った。

【0113】(スキン層およびコア層を形成する熱可塑性樹脂)

(i) PC: ビスフェノールAとホスゲンから常法によって作られた粘度平均分子量18,500のポリカーボネート樹脂100重量部に、Sandstab P-EPQ (サンドズ(Sandoz)社製) 0.03重量部、およびグリセリンモノステアレート0.2重量部を配合し、ベント付30 $\phi$ 単軸押出機(フリージアマクロス(株)製VSK-30)を使用し、1330Paの減圧下、280℃で溶融押出してなるペレット状ポリカーボネート樹脂。

【0114】(ii) PC-G: ビスフェノールAとホスゲンから常法によって作られた粘度平均分子量18,500のポリカーボネート樹脂100重量部を120℃で5時間熱風乾燥機を用いて乾燥した後、Sandst

26

ab P-EPQ (サンドズ(Sandoz)社製) 0.03重量部、ポリカプロラクトン(ダイセル化学(株)製ブラクセルH1P) 2.5重量部、ブルーイング剤(マクロレックスバイオレットB (バイエル社製))および屈折率ndが1.590のガラスフレーク(厚さ5 $\mu$ m、標準篩法によりメジアン径として算出された平均粒径200 $\mu$ m、平均粒径/厚さ=40、日本板硝子(株)製) 20重量部を配合し、ベント付30 $\phi$ 単軸押出機(フリージアマクロス(株)製VSK-30)を使用し、1330Paの減圧下、280℃のシリンダ温度で溶融押出して得られたペレット状ポリカーボネート樹脂。

【0115】(iii) RecPC: 以下の工程により得られたリサイクルポリカーボネート樹脂。粘度平均分子量15,100、吸水率0.20重量%で二価フェノール成分がビスフェノールAのポリカーボネート樹脂基板(1.2mm)/アルミ蒸着層(0.1 $\mu$ m)/UVコート層(5~10 $\mu$ m)/レーベル印刷層(20 $\mu$ m)の構成からなる樹脂基板A(直径12cm)を相対するロール間隙が0.4mmで、表面温度を130℃に設定した大竹機械工業製2本ロール機にて圧延した。このときの圧延条件はロール回転数=高速側16rpm、低速側14rpm、ロール径=12インチ、ロール幅=24インチとした。次に熱水処理として95℃の加熱水に45分間浸漬し、膨潤させながら攪拌した。この時の樹脂基板の割合は、樹脂基板と加熱水との合計に対して3重量%とし、被覆成分を除去させた。次に水洗を施し、被覆成分を除去した透明なポリカーボネート樹脂基板を回収した。得られたポリカーボネート樹脂基板を粉碎し、かかる粉碎物をベント付30 $\phi$ 単軸押出機(フリージアマクロス(株)製VSK-30)を使用し、溶融押出してペレットを得た。

【0116】(iv) PC-PET: ポリエチレンテレフタレート樹脂(帝人(株)製TR-8580、固有粘度0.8) 30重量部およびポリカーボネート樹脂(帝人化成(株)製パンライトL-1225) 70重量部を120℃で5時間熱風乾燥機を用いて乾燥した後、酸化チタン(石原産業(株)製タイペークPC-3)を0.05重量部、およびIrgafos 168 (日本チバガイギー(株)製) 0.2重量部を配合し、ベント付30 $\phi$ 単軸押出機(フリージアマクロス(株)製VSK-30)を使用し、1330Paの減圧下、280℃のシリンダ温度で溶融押出して得られた熱可塑性樹脂組成物。

【0117】(v) PC-PCL: ポリカプロラクトン(ダイセル化学(株)製ブラクセルH1P) 15重量部およびポリカーボネート樹脂(帝人化成(株)製パンライトL-1225) 85重量部、およびIrgafos 168 (日本チバガイギー(株)製) 0.2重量部を配合し、ベント付30 $\phi$ 単軸押出機(フリージアマクロス(株)製VSK-30)を使用し、1330Paの減圧

(15)

27

下、260℃のシリンダ温度で溶融押出して得られた熱可塑性樹脂組成物。

(v i) PMMA: ポリメチルメタクリレート樹脂 (旭化成工業 (株) 製デルベット80N) 100重量部に、サノールLS770 (三共 (株) 製) 1重量部および、ケミソープ79 (ケミプロ化成 (株) 製) 2重量部を配合し、ベント付30φ単軸押出機 (フリージアマクロス (株) 製VSK-30) を使用し、1330Paの減圧下、260℃のシリンダ温度で溶融押出して得られた熱可塑性樹脂組成物。

【0118】 [参考例]

(ハードコート処理方法) 還流冷却器及び攪拌装置を備え、窒素置換したフラスコ中にメチルメタクリレート

(以下MMAと略称する) 70部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (以下HEMAと略称する) 39部、アゾビスイソブチロニトリル (以下AIBNと略称する) 0.18部及び1,2-ジメトキシエタン200部を添加混合し、溶解させた。次いで、窒素気流中70℃で6時間攪拌下に反応させた。得られた反応液をn-ヘキサンに添加して再沈精製し、MMA/HEMAの組成比70/30 (モル比) のコポリマー (アクリル樹脂

(I)) 90部を得た。該コポリマーの重量平均分子量はGPCの測定 (カラム; Shodex GPCA-804、溶離液; THF) からポリスチレン換算で80,000であった。

【0119】 また、メチルトリメトキシシラン142部、蒸留水72部、酢酸20部を氷水で冷却下混合し、この混合液を25℃で1時間攪拌し、イソプロパノール116部で希釈してメチルトリメトキシシラン加水分解縮合物溶液 (X) 350部を得た。一方、テトラエトキシシラン208部、0.01N塩酸81部を氷水で冷却下混合し、この混合液を25℃で3時間攪拌し、イソプロパノール11部で希釈してテトラエトキシシラン加水分解縮合物溶液 (Y) 300部を得た。

【0120】 次にハードコート第1層用組成物として、前記アクリル樹脂 (I) 8部をメチルエチルケトン40部、メチルイソブチルケトン20部、エタノール5.2部、イソプロパノール14部および2-エトキシエタノール10部からなる混合溶媒に溶解し、次いでこの溶液にメチルトリメトキシシラン加水分解縮合物溶液 (X) 10部を添加して25℃で5分間攪拌し、さらにかかる溶液にメラミン樹脂 (三井サイテック (株) 製サイメル303) 1部を添加して25℃で5分間攪拌し、コーティング用組成物 (i) を調製した。

【0121】 更にハードコート第2層用組成物として、水分散型コロイダルシリカ分散液 (日産化学工業 (株) 製 スノーテックス30 固形分濃度30重量%) 100部に蒸留水12部、酢酸20部を加えて攪拌し、この分散液に氷水浴で冷却下メチルトリメトキシシラン134部を加えた。この混合液を25℃で1時間攪拌して得

28

られた反応液に、テトラエトキシシラン加水分解縮合物溶液 (Y) 20部および硬化触媒として酢酸ナトリウム1部を加えイソプロパノール200部で希釈してコーティング用組成物 (i i) を調製した。

【0122】 0.5mm厚のポリカーボネート樹脂シート片面に、コーティング用組成物 (i) をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で30分間熱硬化させた。第1層の膜厚は2.5μmだった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物 (i i) を更にワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で2時間熱硬化させた。第2層の膜厚は5.0μmだった。

【0123】 [実施例1] 前述のPC-PETをスキン層用樹脂として、及びPCをコア層用樹脂として各々120℃で5時間乾燥した後、600mm/secの射出速度を達成可能なシリンダ内径50mmφの超高速射出装置を2基備え、および同心円状2重管型のV型合流ノズルを備えた超高速射出サンドイッチ成形機 (日精樹脂工業 (株) 製FN-8000-36ATN) を使用してサンドイッチ成形を行った。

【0124】 図1に示す位置に、文具用両面テープを用いて厚み50μmの家庭用アルミ箔を貼り付けた (3箇所) PET-Sを、表面を帯電させて金型コア表面に装着し、金型を閉じた後真空ポンプ (日本真空技術 (株) 製ULVAC PMB006CMメカニカルブースターおよびEC803ロータリーポンプを組合わせたもの) を使用し、10秒間排気を行った後成形した。尚、排気は金型キャビティ周囲に設けられたガス抜き用のクリアランスを通して行った。

【0125】 成形条件は、スキン層用の射出装置1のシリンダー温度が290℃、およびコア層用の射出装置2のシリンダー温度が300℃であり、射出装置1は背圧19.6MPa、射出装置2は背圧9.8MPaで計量を行い、射出速度一定の条件で射出装置2の射出速度を350mm/sec、射出装置1の射出速度を65mm/secとし、射出装置1を先行して射出し、かかる全計量の約40%の時点で射出装置2の充填を開始し、ほぼ同時に充填を完了する成形条件 (同時射出の条件) により図1に記載の成形品を成形した。かかる成形品本体の長さ210mm×幅180mm×厚み5mmの板状成形品であり、フィルム状ゲート (ゲート部の厚み1.5mm) を有するものである (図2参照)。また金型温度は金型温調機を使用して70℃に保った。評価結果を表1に示す。

【0126】 [比較例1] 射出速度の条件を以下の条件に変更した以外は実施例1と同じ条件で成形を行った。即ち射出速度一定の条件で射出装置2の射出速度を50mm/sec、射出装置1の射出速度を同時射出の条件を満足するよう10mm/secとして成形を行った。得られた成形品はコア樹脂がスキン樹脂を突き破って成

(16)

29

形品表面に出てくる、いわゆるブレーク現象を生じ、十分なサンドイッチ成形品が得られなかった。評価結果を表1に示す。

【0127】【比較例2】射出速度2の射出速度を50 mm/secとしてブレーク現象が生じないように、成形条件を調節した。すなわち射出速度を射出装置1および射出装置2と共に50 mm/secとし、射出装置1を先行して射出し、かかる全計量の約20%の時点で射出装置2の充填を開始し、ほぼ同時に充填を完了する成形条件（同時射出の条件）により成形を行った。計量は充填量に合わせて変更し充填を行ったがそれ以外の条件はほぼ実施例1と同様に行った。この場合ブレーク現象は生じなかった。評価結果を表1に示す。

【0128】【比較例3】サンドイッチ成形を行わず、射出装置2のみを使用してPCのみを充填した以外はほぼ実施例1と同様の条件として成形を行った。計量は充填量に合わせて変更した。評価結果を表1に示す。

【0129】【実施例2および3】コア層用の樹脂としてPC-GまたはRec PCを使用し、またスキン層の樹脂としてPC-PCLを使用した以外は、実施例1と同様に成形を行った。尚PC-PCLは80℃で8時間の乾燥を行った。評価結果を表2に示す。

【0130】【実施例4および5】コア層用の樹脂としてPC-GまたはRec PCを使用し、またスキン層の樹脂としてPCを使用した以外は、実施例1と同様に成形を行った。評価結果を表2に示す。

【0131】【比較例4】サンドイッチ成形を行わず、射出装置2のみを使用してPC-Gのみを充填した以外はほぼ実施例4と同様の条件として成形を行った。計量は充填量に合わせて変更した。評価結果を表2に示す。

【0132】【実施例6】コア層用の樹脂としてPC-Gを使用し、またスキン層の樹脂としてPMMAを使用し、射出速度一定の条件で射出装置2の射出速度を400 mm/sec、射出装置1の射出速度を75 mm/secとして成形を行った以外は、実施例1と同様に成形を行った。評価結果を表2に示す。

【0133】

30

【表1】

	熱可塑性樹脂		成形条件			成形品結果						衝撃強度	
	熱可塑性樹脂シート	スキン層	コア層	成形方法 ※1	射出速度		成形品厚み ゲート側		成形品厚み 流動末端側		ブレーク現象		密着性
					スキン層	コア層	スキン層	コア層	スキン層	コア層			
単位	—	—	—	—							(N)	(J)	
実施例1	PET-S	PC-PET	PC	同時 (40%)	65	350	0.68	3.80	0.72	3.75	無	14.2	115
比較例1	PET-S	PC-PET	PC	同時 (40%)	10	50	0.80	3.68	0	4.46	有	8.2	82
比較例2	PET-S	PC-PET	PC	同時 (20%)	40	50	2.00	2.47	1.90	2.57	無	11.8	70
比較例3	PET-S	—	PC	—	—	350	—	—	—	—	—	5.0	122

※1 ( ) 内の数値は全計量値に対してコア層の射出を開始した計量位置を%で示したものである

【0134】

【表2】

(17)

31

32

	熱可塑性樹脂シート	熱可塑性樹脂		成形条件			成形品結果						外観
							密着性	ブランク現象	成形品厚み				
		スキン層	コア層	ゲート側		流動末端側							
				射出速度 (mm/sec)	0.62	3.18			0.70	3.78			
単位		—	—	—	80	350	0.62	3.18	0.70	3.78	—	(N)	
実施例2	PET-S	PC-PCL	PC-G	同時 (40%)	80	350	0.62	3.18	0.70	3.78	無	12.4	○
実施例3	PET-S	PC-PCL	RecPC	同時 (40%)	80	350	0.72	3.73	0.72	3.74	無	13.1	○
実施例4	PC-S	PC	PC-G	同時 (40%)	80	350	0.60	3.87	0.70	3.78	無	○	○
実施例5	PC-S	PC	RecPC	同時 (40%)	80	350	0.70	3.77	0.75	3.73	無	○	○
比較例4	PC-S	—	PC-G	—	—	350	—	—	—	—	—	7.1	×
実施例6	PC-S	PMMA	PC-G	同時 (40%)	75	400	0.68	3.80	0.77	3.70	無	○	○

※1 ( ) 内の数値は全計量値に対してコア層の射出を開始した計量位置を%で示したものである

【0135】表1から明らかなように、コア層を形成する樹脂の射出速度が不十分な場合は、薄いスキン層の形成が困難となり良好な積層体を得られない。かかる場合は密着性、強度共に不十分となる。一方通常の射出速度で可能な層構成とすると、十分な強度等の特性を有する多層構造成形品が得られないことが分かる。またサンドイッチ成形法を使用した場合には、シート層の界面側樹脂との密着性が弱い場合であっても密着性の良好な多層構造成形品が得られ、また金型キャビティ内に充填される樹脂が無機充填剤を含む場合であっても外観の良好な多層構造成形品が得られることが分かる。

【0136】

【発明の効果】本発明を用いると、表面に特定の機能や意匠性を付与し、目的に応じた機械的特性等を満足する多層構造成形品を高い自由度で製造することが可能となると共に、かかる層間の密着性に優れ、また外観面でも

良好な多層構造成形品を得ることが可能となる。かかる製造方法により得られた製品は、自動車グレージング製品、光学レンズ、光学フィルタのような光学的分野のような表面に機能性が要求され、かつ全体として透明性が要求される分野、自動車の外板、内装部材、各種電気・電子・OA機器等の外装材等のように意匠性と強度、難燃性等の両立が求められる分野、樹脂のリサイクル材の分野等に極めて適したものであり、その奏する工業的効果は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】板状成形品の概要を模式的に表す正面図である。

【図2】板状成形品の特にゲート部分の概要を模式的に表す側面図である。

【図3】金型構造を側面から見た概要図である。

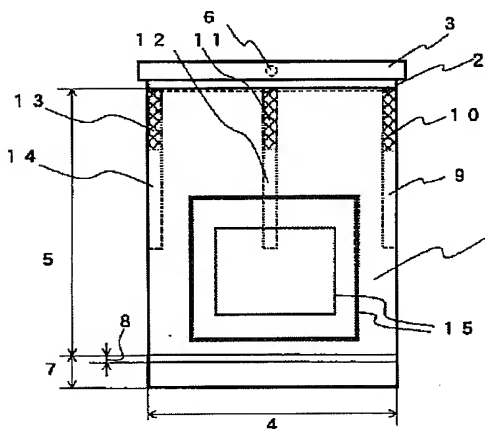
【符号の説明】

(18)

33

- 1 板状成形品本体
- 2 板状成形品ゲート部分 (幅: 180mm)
- 3 板状成形品ランナー部分 (幅: 195mm)
- 4 板状成形品の幅 (180mm)
- 5 板状成形品の長さ (210mm)
- 6 スプルー部
- 7 捨てキャビ部の長さ (25mm)
- 8 捨てキャビ部の厚みが薄い (2mm) 部分の長さ (5mm)
- 9 密着性試験用サンプル切り出し部-1 (板状成形品を正面からみて右端部および上部をそれぞれ端面とする点線で囲まれた部分: 長さ130mm、幅10mm)
- 10 密着性試験用サンプル切り出し部-1のアルミ箔の張られた部分 (長さ5cm)
- 11 密着性試験用サンプル切り出し部-2 (板状成形品を正面からみて中心部に相当し、上部を端面とする点線で囲まれた部分: 長さ130mm、幅10mm)
- 12 密着性試験用サンプル切り出し部-2のアルミ箔の張られた部分 (長さ5cm)
- 13 密着性試験用サンプル切り出し部-3 (板状成形品を正面からみて左端部および上部をそれぞれ端面とする点線で囲まれた部分: 長さ130mm、幅10mm)
- 14 密着性試験用サンプル切り出し部-3のアルミ箔の張られた部分 (長さ5cm)
- 15 熱可塑性樹脂シート裏面の印刷

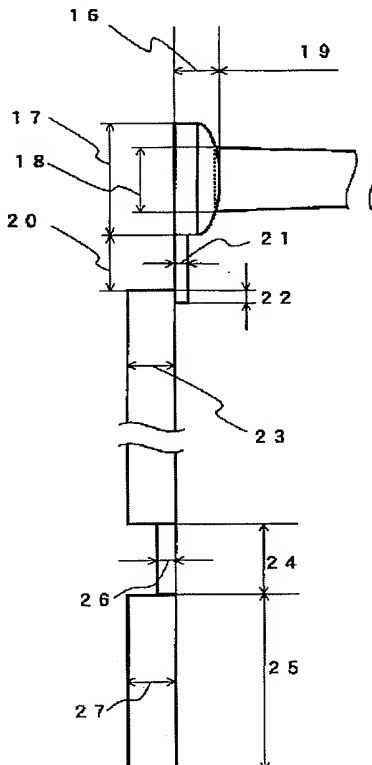
【図1】



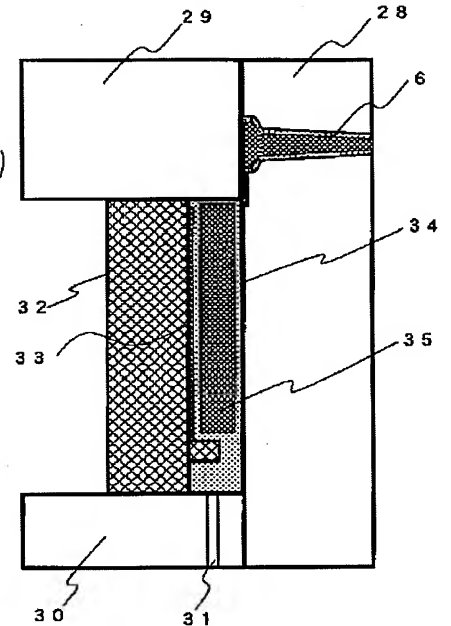
34

- 16 板状成形品ランナー部分厚み (5mm)
- 17 板状成形品ランナー部分高さ (14mm)
- 18 板状成形品スプルーのランナー部での直径 (8mm)
- 19 スプルーの長さ (100mm)
- 20 板状成形品ゲート長さ (7mm)
- 21 板状成形品ゲート厚み (1.5mm)
- 22 板状成形品ゲート厚み (1.5mm)
- 23 成形品本体厚み (5mm)
- 24 成形品捨てキャビ部長さ-1 (厚みの薄い側: 10mm)
- 25 成形品捨てキャビ部長さ-2 (厚みの厚い側: 20mm)
- 26 成形品捨てキャビ部厚み-1 (厚みの薄い側: 2mm)
- 27 成形品捨てキャビ部厚み-2 (厚みの厚い側: 5mm)
- 28 板状成形品用固定側金型
- 29 板状成形品用可動側金型の上側ブロック
- 30 板状成形品用可動側金型の下側ブロック
- 31 真空ポンプによる排気・減圧用の孔
- 32 金型コアブロック
- 33 樹脂シート
- 34 板状成形品のスキン層
- 35 板状成形品のコア層

【図2】



【図3】



(19)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

B 2 9 L 9:00

識別記号

F I

B 2 9 L 9:00

テーマコード (参考)